

sche *Pontosphaera Huxleyi* vor und in der Adria nimmt ihre Zahl von der mehr oder weniger ausgesüßten nördlichen Adria nach der mittleren und südlichen beständig zu.

Ihre vertikale Verteilung kann nicht zweifelhaft sein; als Pflanzen sind sie an die oberflächlichen Wasserschichten gebunden. Im Adriatischen Meere traf ich sie im Frühjahr 1914 auf 26 Stationen 14-mal unmittelbar an der Oberfläche, 9-mal in 20 m und nur 3-mal in 50 m Tiefe an. Im Mai und August ist ein häufigeres Abrücken gegen die Tiefe von 20 m bemerkbar. Auch im Atlantischen Ozean wurden sie in 0 m Tiefe am zahlreichsten gefangen.

Die Verteilung der Maxima und Minima im Jahre ist bisher wohl nur für die Adria sicher festgestellt. Hier fällt das Minimum in den Winter, während das Maximum im Mai-Juni auftritt. Auch hierin erinnern sie an die Peridineen.

Unsere Flagellaten nehmen in dem temperierten und warmen Meerwasser stets den hervorragendsten Anteil an der Zusammensetzung des Nannoplanktons. Nicht selten sind Fänge, denen die Coccolithophoriden das Gepräge geben, in denen sie in ungeheuren Mengen vorkommen. In der Adria sind oft 120 000 Individuen im Liter gefunden worden und in der Ostsee trat *Pontosphaera Huxleyi* mit 77 000 Zellen pro Liter auf. Am besten geben quantitative Fänge über das Auftreten Aufschluß. (Siehe Tabelle II und III.)

Als Produzenten organischer Substanz kommt ihnen somit unter den Phytoplanktonen eine hervorragende Bedeutung zu, die ihren Platz gleich hinter den Diatomeen bestimmt. Die Nahrungsballen der Salpen, dieser gefräßigen Planktonfresser, bestehen zu einem großen Teil aus Coccolithophoriden, desgleichen nähren sich *Cymbulia*, *Tiedemannia* und andere von ihnen. Daß die Appendicularien einen geradezu idealen Fangapparat für Coccolithophoriden besitzen, ist von Lohmann gezeigt worden. Unter den größeren Protozoen haben sich die Tintinnen als Vertilger der Coccolithophoriden herausgestellt.

Es ist auffallend, daß die Coccolithophoriden trotz ihres massenhaften Vorkommens in allen Meeren, ihrer Bedeutung als Nahrung der Tiere und als derzeit alleinige Bildner kalkartiger Sedimente unter den Phytoplanktonen bisher fast unbeachtet und unbekannt geblieben sind.

### Fetthärtung.

Von Dr. W. Fahrion, Feuerbach-Stuttgart.

Die vom volkswirtschaftlichen Standpunkt aus wichtigste Verwendung der tierischen und pflanzlichen Fette ist naturgemäß diejenige zur menschlichen Ernährung. Bekanntlich muß unsere Nahrung vier Stoffgruppen enthalten: Eiweiß, Kohlehydrate, Fette und Salze, und der gegenwärtige Krieg hat es uns Deutschen sehr stark ins Bewußtsein gebracht, daß besonders auch die dritte dieser Stoffgruppen notwendig ist. Wir

genießen diese Fette entweder direkt oder nach vorausgegangener Verwendung zum Kochen, Braten, Backen usw. Für den direkten Genuß kommen vorwiegend halb feste, streichfähige Fette in Betracht: Butter, Schweinefett, Gänsefett, Margarine, in gewissen Gegenden von Sachsen und Schlesien auch das flüssige Leinöl. Auch zum Kochen, Braten und Backen werden bei uns in erster Linie die obengenannten halb festen Fette verwendet, und nur zu Salaten und Tunken dienen flüssige Öle: Oliven-, Mohn-, Raps-, Sesam-, Erdnußöl u. a. Die Verhältnisse sind nicht überall gleich: in Italien wird mit Olivenöl, im Orient mit einem Hartfett, dem Hammeltalg, gekocht und gebraten.

Der Verdauungsvorgang ist für die Fette noch nicht vollständig bekannt. Wir wissen nur, daß der Speichel und der Magensaft die Fette nicht angreifen, sondern daß dieselben erst im Darm, unter hauptsächlich Mitwirkung des Pankreas- und Gallensaftes, verdaut werden. Wir wissen ferner, daß ein Teil der Fette unverändert resorbiert wird, daß aber andererseits der Darm fähig ist, Neutralfette zu spalten, sowie freie Fettsäuren und Seifen in Neutralfette umzuwandeln. Wir wissen schließlich, daß das erste Stadium der Verdauung eine weitgehende Emulsionierung ist, und daraus folgt ohne weiteres, daß der Schmelzpunkt eines Nahrungsfettes nicht über unserer Körpertemperatur von etwa 37° C liegen sollte, denn naturgemäß wird sich ein flüssiges Öl oder ein bei Körperwärme geschmolzenes Fett besser emulgieren als ein Hartfett, wie z. B. der Rindertalg, dessen Schmelzpunkt bis zu 50° und darüber steigen kann.

Ein geradezu ideales Speisefett ist das *Milchfett* in Form der *Butter*. Diese ist bekanntlich sehr gut streichfähig, dabei schmilzt aber das Milchfett bei 28 bis höchstens 33°, wird also im Innern unseres Körpers flüssig. Ferner ist es in der Butter schon mit Wasser emulgiert, wodurch dem Darm ein Teil seiner Arbeit abgenommen wird, und dieses Wasser enthält Vertreter der drei übrigen Stoffgruppen, nämlich einen Eiweißkörper (Kasein), ein Kohlehydrat (Milchzucker) und Salze. Schließlich enthält das Butterfett, im Gegensatz zum Schweine- und Gänsefett und zu den Pflanzenölen, in Form von Glyceriden nicht nur die gewöhnlichen, in fast allen Fetten vorkommenden Fettsäuren: *Stearin-*, *Palmitin-*, *Ölsäure*, sondern auch *flüchtige Fettsäuren*: Butter-, Capron-, Capryl-, Caprin-, Laurinsäure, welche das Aroma der Butter bedingen, die Geschmacksnerven anregen und daher die Verdaulichkeit der Butter erhöhen. Allerdings bringt der Wassergehalt der Butter auch einen Nachteil mit sich, sie ist nicht so lange haltbar wie wasserfreie Fette, sie wird beim Lagern ranzig, und der ranzige Geruch und Geschmack widersteht dem Europäer, während allerdings z. B. die Marokkaner mit Vorliebe ranzige Butter verspeisen sollen.

Jedenfalls machen es die oben geschilderten Vorzüge begreiflich, daß das Butterfett von altersher das beliebteste Speisefett war. Andererseits ist es aber auch das teuerste, und sein hoher Preis schränkt seine allgemeine Verwendung, auch bei den ärmeren Volksklassen, ein. Es ist daher begreiflich, daß man schon vor längerer Zeit nach einem Ersatzmittel für Butter suchte, das, wenn auch nicht alle, so doch einen Teil ihrer guten Eigenschaften aufweisen sollte. In dieser Hinsicht hat sich ein Mann, den wir sonst in Deutschland nicht sehr hoch einschätzen, ein Verdienst, man kann wohl sagen um die Menschheit, erworben, nämlich *Napoleon III.* Er veranlaßte den französischen Chemiker *Mège-Mouriés*, zu versuchen, in erster Linie für das Heer, in zweiter für die ärmeren Volksschichten, einen Butterersatz zu finden, der billiger und, wenn möglich, haltbarer sein sollte als die Kuhbutter. Zu diesen Versuchen stellte ihm *Napoleon* eine kaiserliche Farm bei Vincennes zur Verfügung, und hier stellte *Mège-Mouriés* folgendes fest: Wenn man eine Kuh hungern läßt, so gibt sie trotzdem noch eine Zeitlang Milch. Das in dieser Milch enthaltene Fett muß also aus dem Körperfett der Kuh, aus dem *Rindertalg* stammen, und da das MilCHFett wesentlich niedriger schmilzt, so muß der Talg auf dem Wege vom Innern des Tierkörpers zum Euter hochschmelzendes Fett, Stearin, verlieren. *Mège-Mouriés* beschloß, diesen Prozeß der *Entstearinierung des Rindertalges* künstlich nachzuahmen. Er war kurz vor Ausbruch des Krieges 1870/71 mit seinen grundlegenden Versuchen zu Ende und ist durch diese Versuche der Begründer der heutigen *Margarineindustrie* geworden.

Zur Margarinefabrikation werden nur die besseren Stücke des Rindertalges verwendet, außerdem wird dieser *Speisetalg* noch einer Reihe von Reinigungsoperationen unterzogen und dadurch in den sog. *premier jus* übergeführt. Dieser wird geschmolzen und dann in Räumen, deren Temperatur dauernd auf 25 bis 30° gehalten wird, der Kristallisation überlassen. Durch hydraulische Pressen wird dann der feste Anteil von dem flüssigen getrennt. Der erstere heißt *Preßtalg*, sein Schmelzpunkt liegt natürlich höher als der des Ausgangsmaterials, während der flüssige Anteil, das *Oleomargarin*, beim Abkühlen butterartig erstarrt und bei höchstens 30° schmilzt. Dieses *Oleomargarin* ist der Hauptbestandteil der eigentlichen Margarine; um sie noch butterähnlicher zu machen, wird das *Oleomargarin* mit einem gewissen Prozentsatz *Milch* innig gemischt oder, wie der Fachausdruck lautet, *verkirnt*. Außerdem erhält die Margarine noch einen Zusatz von Pflanzenölen; bis zum Ausbruch des jetzigen Krieges waren 10 % *Sesamöl* gesetzlich vorgeschrieben, weil man mit seiner Hilfe die Margarine in einfacher Weise von der Kuhbutter unterscheiden kann.

Die Margarineindustrie hat in den meisten Kulturländern einen außerordentlichen Auf-

schwung genommen. Der Wert der deutschen Jahresproduktion betrug 1898 117 Millionen Mark, vor Kriegsausbruch wurde er auf 300 Millionen Mark geschätzt. Daß die Produktion an Talg sich nicht in demselben Maße vermehren konnte, liegt auf der Hand, denn es ist zu berücksichtigen, daß auch noch drei andere Industrien, die Seifenindustrie, die Stearinindustrie und die Lederindustrie steigende Mengen von Talg verbrauchten. Zwar führt Deutschland seit langen Jahren aus Ländern mit starker Viehzucht bedeutende Mengen von Talg ein, da aber die Entwicklung der Margarinefabrikation und damit ein steigender Bedarf auch in außerdeutschen Ländern einsetzte, so konnte eine Steigerung des Weltmarktpreises nicht ausbleiben, und in der Tat ist denn auch dieser Weltmarktpreis in den letzten 20 Jahren auf ungefähr das Doppelte gestiegen.

Es ist eben ein Mangel, daß Talg das einzige Hartfett ist, das Deutschland produziert. Pflanzen, welche harte oder mittelharte (schmalzartige) Fette liefern, kommen leider in Deutschland nicht vor, die Natur hat uns in dieser Beziehung etwas stiefmütterlich behandelt. Nur die Menge der pflanzlichen Öle ließe sich durch vermehrten Anbau steigern, da er aber wenig rentabel war, so sind Flachs, Mohn und Raps bei uns immer seltener geworden.

Besser als die gemäßigten Zonen sind die tropischen Gegenden mit pflanzlichen harten und halbharten Fetten bedacht, hauptsächlich sind hier zu nennen das *Kokosfett* von der Kokospalme und das *Palmöl* sowie das *Palmkernöl* (beide nicht flüssig) von der Ölpalme. Nur das Palmöl wird in Afrika selbst gewonnen, wogegen die Palmkerne und die Kopra, das getrocknete Fruchtfleisch der Kokosnüsse, als solche verschifft und in den Kulturländern auf Fett verarbeitet werden. Die deutsche Einfuhr an Palmöl, Palmkernen und Kopra ist ständig gestiegen und erfreulicherweise auch der Anteil der deutschen Kolonien an den Einfuhrziffern; z. B. führten wir 1911 148 000 t Kopra ein, worunter 11 % deutschkolonialer Herkunft. Alle diese drei tropischen Fette sind ausgezeichnete Rohmaterialien für die Seifenindustrie, während für die Stearinindustrie höchstens das Palmöl und für die Lederindustrie keins von ihnen eine Rolle spielt. Dagegen sind Kokos- und Palmkernfett nach entsprechender Reinigung gute Speisefette, weil sie, wie das Butterfett, flüchtige Fettsäuren enthalten. Gereinigtes Kokosfett wird in großen Mengen als *Pflanzenbutter* direkt verwendet, und auch seine Verwendung in der Margarinefabrikation hat ständig zugenommen. Letzteres gilt auch für das Palmkernfett, und in den letzten Jahren wurden auch noch die besseren Sorten des Palmöls durch besondere Reinigungsmethoden in „Speisepalmöl“ übergeführt und dadurch weitere Mengen der tropischen Hartfette von der Speisefettindustrie mit Beschlag belegt. Die natürliche Folge war,

daß auch der Preis dieser tropischen Hartfette ständig stieg.

Die vorstehenden Ausführungen machen es verständlich, daß seit Anfang dieses Jahrhunderts in Deutschland und anderen Ländern mit ähnlichen natürlichen und industriellen Verhältnissen der Mangel an Hartfetten sich immer fühlbarer machte und die folgende Frage von immer größerer Bedeutung wurde: *Wenn die Chemie auch nicht vermag, Fette in technisch lohnender Weise synthetisch herzustellen — Versuche in dieser Richtung sind zurzeit aussichtslos —, vermag sie nicht wenigstens flüssige Öle, welche die Natur in größeren Mengen erzeugt, in feste Fette umzuwandeln, d. h. Fette zu härten?* Im Prinzip war diese Frage schon im Jahre 1900 in bejahendem Sinne gelöst, aber erst im Jahre 1912 kamen gehärtete Fette in größeren Mengen auf den Markt. Um dies verständlich zu machen, ist es notwendig, auf die chemische Zusammensetzung der Fette kurz einzugehen. Sie sind Ester und bestehen einerseits aus Glycerin, andererseits aus Fettsäuren. Die am häufigsten vorkommenden Fettsäuren wurden schon früher erwähnt, es sind:

	Formel	Schmelzpunkt
Palmitinsäure . . .	$C_{16}H_{32}O_2$	62°
Stearinsäure . . .	$C_{18}H_{36}O_2$	69°
Ölsäure . . . . .	$C_{18}H_{34}O_2$	14°

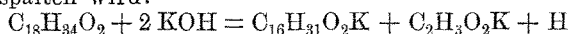
Die Ölsäure erstarrt erst bei 4°, sie ist daher bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Die Glyceride der Fettsäuren zeigen ähnliche Schmelzpunktsdifferenzen, so daß ein Fett im allgemeinen um so härter und höherschmelzender ist, je mehr es Stearin- und Palmitinsäure, und um so weicher und flüssiger, je mehr es Ölsäure enthält. So besteht z. B. sowohl der Rindertalg als das *Rinderklauenöl* so gut wie ausschließlich aus Glyceriden der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure. Trotzdem ist der erstere fest und hart, das letztere ein ziemlich dünnflüssiges Öl, weil eben der Ölsäuregehalt beim Rinderklauenöl ungleich größer ist als beim Talg. Wenn es also gelingt, die Ölsäure in Stearinsäure umzuwandeln, so muß es auch gelingen, das Klauenöl in ein festes, talgartiges Fett überzuführen und sogar den Schmelzpunkt des Talges noch wesentlich zu erhöhen.

Die *Umwandlung der Ölsäure in Stearinsäure* erscheint nun auf den ersten Blick sehr leicht, denn die Formel der ersteren unterscheidet sich von derjenigen der letzteren nur durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen. Es ist aber nicht leicht, diese beiden Wasserstoffatome an die Ölsäure anzulagern, man kann in die letztere tagelang gasförmigen Wasserstoff einleiten, ohne daß sie sich auch nur im mindesten verändern würde. Es gibt aber außer der Anlagerung von Wasserstoff noch andere Wege zur Härtung der Ölsäure, und tatsächlich sind derartige Wege schon im vorigen Jahrhundert beschrieben worden, wie denn überhaupt das Problem der Härtung der Ölsäure wesentlich älter ist als dasjenige der Härtung fetter Öle, d. h. flüs-

siger Glyceride. Geboren wurde das erstere Problem in der Stearinindustrie.

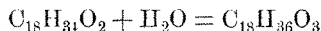
Die *Stearinindustrie* hat zunächst die Aufgabe, die natürlichen Fette zu zerlegen in Glycerin und Fettsäuren. Wie schon oben erwähnt, sind diese Fettsäuren zumeist ein Gemisch von Palmitin-, Stearin- und Ölsäure, und es ist die weitere Aufgabe der Stearinindustrie, dieses Fettsäuregemisch in einen flüssigen und einen festen Anteil zu zerlegen. Der erstere besteht aus Ölsäure und heißt technisch *Olein*, der feste Anteil ist ein Gemisch von Palmitinsäure und Stearinsäure und heißt technisch *Stearin*. Er ist das Hauptprodukt der Stearinfabrikation und dient in erster Linie zur *Herstellung von Kerzen*. Aber auch die Nebenprodukte sind wertvoll: Das Glycerin wird zu allen möglichen Zwecken verwendet, am wichtigsten ist heute seine Verwendung in der Sprengstoffindustrie, und das Olein ist ein sehr geschätztes Rohmaterial für die Seifenindustrie und wird auch noch zu verschiedenen anderen Zwecken benutzt. Es mußte sich aber seinen Platz in der Industrie erst allmählich erobern; vor einigen 40 Jahren hatte es nur etwa den halben Wert des Stearins, und der Wunsch, es ebenfalls in Kerzenmaterial umzuwandeln, lag daher sehr nahe. Tatsächlich sind denn auch schon vor 1900 eine Reihe von Vorschlägen in dieser Richtung gemacht und zum Teil auch in die Praxis übertragen worden. Es kann hier nicht auf alle diese Vorschläge eingegangen, nur einige derselben sollen erwähnt werden.

Im Jahre 1883 wurde in einer Marseiller Fabrik Ölsäure nach einer von *Radisson* herrührenden Methode gehärtet. Charakteristisch für diese Methode ist, daß die Ölsäure nicht Wasserstoff aufnimmt, sondern daß im Gegenteil im Verlauf der Reaktion Wasserstoff frei wird. Diese Reaktion beruht nämlich darauf, daß die Ölsäure unter der Einwirkung von Alkali bei hoher Temperatur in Palmitinsäure und Essigsäure gespalten wird:



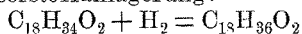
In gußeisernen Kesseln mit Deckeln aus Eisenblech wurden 1500 kg Ölsäure und 2500 kg Kalilauge von 43° Bé zunächst bis zum Trockenwerden der gebildeten Seife erwärmt. Dann wurde die Temperatur der Masse, welche durch ein Rührwerk in Bewegung gehalten wurde, langsam gesteigert. Die Wasserstoffentwicklung begann bei 290° und war bei 320° beendet, was sich durch eigentümlich riechende Gase zu erkennen gab. Dann wurde die Schmelze durch Wasser und Dampf in Lösung gebracht, das palmitinsäure Kalium schied sich oben unlöslich ab und ergab bei der Zersetzung mit Schwefelsäure eine hellbraune Palmitinsäure, welche sich unter Hinterlassung von 3 % Pech gut destillieren ließ. Die Kosten des Verfahrens wurden mit 31,15 Fr. pro 100 kg, der Betriebsverlust mit nur 1 % angegeben, aber das Verfahren konnte sich nicht dauernd einführen.

Auch durch Anlagerung von Wasser läßt sich die Ölsäure härten, und die entstehende *Oxystearinsäure* schmilzt sogar höher als die Stearinsäure, nämlich bei 83 bis 85°. Auch diese Reaktion:



hat eine Anzahl patentierter Verfahren ins Leben gerufen, von denen hier nur dasjenige der Standard Oil Company angeführt sein soll. Laut D. R. P. 174 471 wird das Olein in der doppelten Menge Petroleum gelöst und diese Lösung bei 45° mit Schwefelsäure und nachher mit Wasserdampf behandelt. 50 % der Ölsäure werden so in Oxystearinsäure übergeführt, welche beim Abkühlen der Lösung auskristallisiert und durch Zentrifugieren abgeschieden werden kann. Sie hat aber den Nachteil, daß sie sich nicht ohne weiteres mit Paraffin mischen läßt.

Es gibt noch einige weitere Möglichkeiten zur Härtung der Ölsäure, welche aber ebenfalls nicht zu technisch brauchbaren Methoden führten, so daß man immer wieder auf die Hydrierung, auf die Überführung der Ölsäure in Stearinsäure durch Wasserstoffanlagerung:



zurückkam. Diese Reaktion erhöht das Gewicht der Ölsäure nur um 0,7 %, dagegen ihren Schmelzpunkt um 55°.

Es gibt nun zwei Faktoren, welche die obige Reaktion ermöglichen, nämlich die *Elektrizität* und *Katalysatoren*. *Fokin* (s. später) führt auch die elektrolytische Reduktion der Ölsäure auf eine Katalyse zurück, weil er fand, daß das Material der Elektroden von großem Einfluß ist.

Der elektrische Strom wurde wiederum schon vor 1900 von verschiedenen Erfindern zur Mitwirkung herangezogen; es soll aber hier nur das Prinzip der Methode von *A. de Hemptinne* angeführt werden, welcher in den Jahren 1904 und 1905 verschiedene Patente erhielt (z. B. D. R. P. 166 866, 167 107, 169 410). Zwischen einer Anzahl von Metallplatten, die durch Glasplatten getrennt sind, um Kurzschlüsse zu vermeiden, finden elektrische Glimmentladungen statt. Man läßt aus einer Brausevorrichtung Ölsäure in feinem Strahl auf die Platten rieseln, gleichzeitig strömt von unten Wasserstoff zu. Durch langsame Drehung des Apparates bildet die Ölsäure eine bewegliche Schicht, so daß fortwährend eine neue Oberfläche der Einwirkung des Wasserstoffs ausgesetzt wird. Die Ausbeute an *Stearinsäure*, durch Abkühlen und Filtrieren gewonnen, soll 50 % betragen, der flüssig gebliebene Anteil kehrt in den Prozeß zurück. Aber auch dieses Verfahren erwies sich als unrentabel, und die Lösung des Problems blieb der katalytischen Hydrierung vorbehalten.

Unter einem *Katalysator* versteht man im allgemeinen einen Körper, der eine chemische Reaktion durch seine bloße Gegenwart beschleunigt oder überhaupt erst ermöglicht, aber selbst bei dieser Reaktion unverändert bleibt. Die An-

wendung der Katalysatoren ist schon alt; schon vor bald 100 Jahren benützte *Döbereiner* in seinem berühmten Feuerzeug *Platinschwamm* zur katalytischen Oxydation des Wasserstoffs. Daß fein verteiltes Platin auch zur katalytischen Reduktion bzw. Hydrierung geeignet ist, hat der russische Chemiker *S. Fokin* festgestellt, aber erst im Jahre 1906, während die französischen Chemiker *Sabatier* und *Sendéréns* schon in den letzten Jahren des vorigen Jahrhunderts eine große Zahl vorher unmöglicher Hydrierungsvorgänge dadurch möglich machten, daß sie fein verteilte unedle Metalle, vor allem *Nickel*, als Katalysatoren benützten. Diese Prozesse bezogen sich aber ausschließlich auf flüchtige Substanzen, welche gemeinsam mit Wasserstoff destilliert werden konnten.

Nun gehört auch die *Ölsäure* zu den flüchtigen Substanzen. Sie ist zwar unter gewöhnlichem Druck nur schwer destillierbar, wohl aber unter vermindertem Druck oder mit Hilfe von überhitztem Wasserdampf, und von der letzteren Operation macht die Stearinindustrie zum Zweck der Reinigung der Fettsäuren schon seit Jahrzehnten Gebrauch. Dagegen sind die Glyzeride der Stearin-, Palmitin- und Ölsäure, d. h. die natürlichen Fette, auch im hohen Vakuum nicht ohne Zersetzung flüchtig; als Zersetzungsprodukte entstehen hauptsächlich Kohlenwasserstoffe. Für *Sabatier* und *Sendéréns* kamen daher die Neutralfette überhaupt nicht in Betracht, und erst im Jahre 1909 hydrierte *Sabatier* (gemeinsam mit *Mailhe*, vgl. Chem. Zentralbl. 1909, I, S. 833) auch die Ölsäure.

Der erste, der auf den Gedanken kam, auf dem von *Sabatier* und *Sendéréns* gezeigten Wege auch die Ölsäure und flüssige Fette zu härten, war der deutsche Chemiker *W. Normann*. Sein Verfahren wurde ab 14. August 1902 der Firma *Herforder Maschinenfett- und Ölfabrik Leprince & Siveke in Herford* patentiert, und der Anspruch des D. R. P. 141 029 lautet folgendermaßen: Verfahren zur Umwandlung ungesättigter Fettsäuren oder deren Glyzeride in gesättigte Verbindungen, gekennzeichnet durch die Behandlung der genannten Fettkörper mit Wasserstoff bei Gegenwart eines als Kontaksubstanz wirkenden, fein verteilten Metalles.

Über die Ausführung des Verfahrens wird in der Patentschrift gesagt, daß entweder die Fettsäuredämpfe über das Kontaktmetall geleitet werden sollen, das seinerseits auf einem geeigneten Träger, z. B. Bimsstein, verteilt ist, oder es soll die Fettsäure bzw. das Fett mit frisch reduziertem Nickelpulver gemischt, im Ölbad erhitzt und ein kräftiger Wasserstoffstrom durchgeleitet werden.

Das obige Patent, das im Jahre 1917 abläuft, hat eine bewegte Geschichte erlebt. Es wanderte zunächst mit dem Erfinder nach England, wo es in der Fabrik von *J. Crosfield and sons in Warrington* technisch durchgearbeitet wurde.

Heute ist es im Besitz der holländischen Firma *Naamlooze Venootschap Anton Jurgens Ver-eenigde Fabrieken in Oss*. Diese gründete die *Ölwerke Germania in Emmerich*, welche Ende 1911 den regelmäßigen Betrieb aufnahmen und ihn im Laufe weniger Jahre derart vergrößerten, daß wöchentlich 1000 t gehärtetes Fett erzeugt wurden. Als Rohmaterial dienten vorwiegend *Walfischtrane*, und die Härtingsprodukte dieser Trane kamen in folgenden Marken in den Handel:

	Schmelzpunkt
Talgol . . . .	35—40 °
Talgol Extra . . .	42—45 °
Candelite . . . .	48—50 °
Candelite Extra . .	50—52 °

Durch den Krieg trat natürlich eine Stockung ein, und die Fabrik mußte schließlich infolge mangelnder Tranzufuhr den Betrieb einstellen.

Angesichts der hohen wirtschaftlichen Bedeutung der Fetthärtung ist es begreiflich, daß das Normannsche Patent eine große Anzahl weiterer Patente in allen Kulturländern nach sich zog; ihre Zahl dürfte bei Kriegsausbruch schon über 200 betragen haben. Besonders auch bei uns in Deutschland wurde eine große Anzahl von Härtingsverfahren zum Patent angemeldet, in vielen Fällen umsonst, weil das Normannsche Patent mit seiner weiten Fassung im Wege stand.

Es mag zunächst ein Patent erwähnt sein, das schon im Jahre 1910 angemeldet, aber erst im vorigen Jahre erteilt wurde: D. R. P. 286 789 der *Bremen-Besigheimer Ölfabriken*. Der Anspruch lautet: Verfahren zur Herstellung einer haltbaren, zum Härten von Fettstoffen besonders geeigneten Kontaktmasse unter Verwendung eines auf einen anorganischen Träger niedergeschlagenen Kontaktmetalls, dadurch gekennzeichnet, daß das Kontaktmetall in pyrophorischer Form auf einen anorganischen, pulverförmigen Träger niedergeschlagen und die Masse sofort mit Öl zu einer Emulsion angerieben wird, in welcher die Katalysatorteilchen mikroskopisch fein verteilt sind.

Dieses Patent bedeutet einen Teil des von dem russischen Chemiker *Wilbuschewitsch* her-rührenden Härtingsverfahrens, das im Ausland vielfach patentiert ist und von der oben genann-ten Firma erworben wurde. Für die Hydrierung selbst ist charakteristisch, daß sie im Autoklaven stattfindet. Der Wasserstoff tritt unter hohem Druck ein, die Ölkatalysatormischung wird durch Streudüsen fein verteilt.

Gegen die Patentierung dieses Wilbusche-witschverfahrens erhob die *Naamlooze Venoot-schap* als Inhaberin des deutschen Normann-patentes Einsprache. In der Folge kam aber eine freundschaftliche Verständigung zwischen beiden Firmen zustande, dahingehend, daß die *Bremen-Besigheimer Ölfabriken* nur gehärtete Speiseöle (Baumwollsaamen-, Erdnuß-, Sesam-öl u. a.), die *Naamlooze Venootschap* bzw. die

Ölwerke *Germania* nur gehärtete Fette für tech-nische Zwecke herstellen.

(Schluß folgt.)

## K. Toldts Untersuchungen vorgeschrittener Entwicklungsstadien von Säugetieren.

Der Entwicklungsgang der zoologischen Wissen-schaft hat es mit sich gebracht, daß der ausgebildete Organismus sowohl für die zoolo-gische Systematik als auch für die verglei-chende Anatomie immer im Vordergrund des Inter-esses gestanden hat, während sich die entwicklungs-geschichtliche Forschung meist mit der eingehenden Untersuchung der frühesten und frühen Stadien bis etwa zu dem Punkte begnügte, auf dem die Organe in der Hauptsache differenziert sind, und das junge Geschöpf in seinem Äußeren die kennzeichnenden For-men seiner Art oder wenigstens Gattung eben er-kennen läßt. Die vorgeschrittenen Entwicklungs-stadien sind, wie besonders *Toldt*<sup>1)</sup> nachdrücklich her-vorgehoben hat, bei den Säugetieren wie bei den meisten anderen Wirbeltierklassen fast immer sehr stiefmütterlich behandelt worden. Nicht einmal die entwicklungsgeschichtliche Erforschung des am ge-nauesten untersuchten Säugetiers, des Menschen, macht in dieser Beziehung eine Ausnahme. Um sich davon zu überzeugen, braucht man nur das große, vor kurzem erschienene, sonst vortreffliche Handbuch der Entwicklungsgeschichte des Menschen von *Keibel* und *Mall* in die Hand zu nehmen. Die Bearbeiter der meisten Organsysteme sehen dort in der Regel ihre Aufgabe als beendet an, wenn sie die Entwicklung derselben durch die ersten zwei oder drei, selten mehr Monate des Embryonallebens verfolgt haben. Aber nicht nur die Zusammenstellungen in den Lehrbüchern sind in dieser Hinsicht viel zu eng begrenzt, auch unsere tatsächlichen Kenntnisse über die Umbildungen der Organe in den späteren Entwicklungs- und den Jugendstadien sind zum Teil noch höchst mangelhaft, was man sofort wahrnimmt, wenn man in die Lage kommt, sich über den gesamten Entwicklungsgang eines Organsystems unterrichten zu müssen. Greifen wir als Beispiel die Entwicklung der Haut des Menschen heraus. Man findet dann, daß Manches, was dem alten *Albin* und *Albrecht v. Haller* bekannt war, in Ver-gessenheit geraten ist, dasselbe gilt auch zum Teil für die vor 30 Jahren gemachten wichtigen Entdeckun-gen *Blaschkos*, und daß Anderes, wie z. B. die Ver-änderungen, die die Haut beim Übergange aus dem Dauerbade im Amnionwasser in das Dasein im Medium der Luft durchmacht, noch niemals genauer untersucht worden ist<sup>2)</sup>. Noch viel lückenhafter sind natürlich in dieser Beziehung unsere Kenntnisse der Entwick-lung der anderen, überhaupt weniger eingehend unter-suchten Wirbeltiere, und somit sind die Bemühungen *Toldts* nur auf das freudigste zu begrüßen, dieser Ver-nachlässigung der älteren Entwicklungs- und der Jugend-stadien entgegenzuarbeiten und durch eigene Unter-suchungen zu zeigen, wie wichtige Fragen hier noch

<sup>1)</sup> K. Toldt jun., Über den Wert der äußerlichen Untersuchung vorgeschrittener Entwicklungsstadien von Säugetieren. Mit 4 Tafeln. Verhdl. d. k. k. zool. bot. Ges. in Wien, Bd. 64, 1914.

<sup>2)</sup> Vgl. darüber meine Studie über die Fußsohle des Menschen. Archiv f. mikr. Anatomie Bd. 82, Abt. II, 1913.